

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012160064

WPI Acc No: 1998-576976/199849

XRAM Acc No: C98-172825

XRPX Acc No: N98-450012

**Zirconia film for coating glass, metal and semiconductors - contains
crystals deposited with oriented property, and contains yttria**

Patent Assignee: KANEKO KENZAI KK (KANE-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10259095	A	19980929	JP 9765137	A	19970318	199849 B
JP 3129399	B2	20010129	JP 9765137	A	19970318	200113

Priority Applications (No Type Date): JP 9765137 A 19970318

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10259095	A		10	C30B-029/16	
JP 3129399	B2		9	C01G-025/02	Previous Publ. patent JP 10259095

Abstract (Basic): JP 10259095 A

The zirconia film has deposited with crystals having oriented property.

USE - The zirconia film is used for coating of glass, metal, and semiconductors.

ADVANTAGE - The zirconia film has depositing oriented crystal, and is dispersed with Y2O3.

Dwg.0/2

Title Terms: ZIRCONIA; FILM; COATING; GLASS; METAL; SEMICONDUCTOR; CONTAIN;

CRYSTAL; DEPOSIT; ORIENT; PROPERTIES; CONTAIN; YTTRIA

Derwent Class: L02; L03; U11

International Patent Class (Main): C01G-025/02; C30B-029/16

International Patent Class (Additional): C01G-025/02

File Segment: CPI; EPI

05975995

ZIRCONIA MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

PUB. NO.: 10-259095 [JP 10259095 A]
PUBLISHED: September 29, 1998 (19980929)
INVENTOR(s): YAMAMURA HIROSHI
IWATA YUTAKA
APPLICANT(s): KANEKO KENZAI KK [000000] (A Japanese Company or Corporation)
, JP (Japan)
APPL. NO.: 09-065137 [JP 9765137]
FILED: March 18, 1997 (19970318)
INTL CLASS: [6] C30B-029/16; C01G-025/02
JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 11.4
(AGRICULTURE -- Food Products); 35.0 (NEW ENERGY SOURCES --
General)
JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA); R115 (X-RAY APPLICATIONS)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a zirconia protective membrane having high abrasion resistance and erosion resistance by specifying an including ratio of a zirconium alkoxide to an alcohol, solating a composition obtained by adding water, a chelating agent, and an acid catalyst or a base catalyst to a mixture of the zirconium alkoxide and the alcohol, coating the solated composition on a coated body, firing the coated composition to provide the membrane, and providing orientation to the membrane.

SOLUTION: This zirconia membrane is produced by forming a sol of a composition by using (A) a zirconium alkoxide of formula I $Zr(OR)(sub 4)$ (R is a 1-10C alkyl or a hydroxyalkyl), e.g. zirconium n-propoxide, and (B) an alcohol of formula H ROH (R is same as formula I) or dihydric alcohol, and a chelating agent capable of forming a chelate complex with zirconium ion, such as acetylacetone, and a catalyst such as hydrochloric acid and ammonia, coating the sol on a substrate to be coated, and firing the coated sol at 600-1,000 deg.C for about 2hr by using an electric furnace to provide the zirconia membrane having an oriented deposited crystal. Further, the molar ratio of the components A:B is regulated so as to be (1:10) to (1:50).

特開平10-259095

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int. Cl. ⁶

C30B 29/16

C01G 25/02

識別記号

F I

C30B 29/16

C01G 25/02

審査請求 有 請求項の数10 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平9-65137

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月18日

(71) 出願人 597040566

株式会社金子建材

神奈川県横浜市栄区桂町319-18

(72) 発明者 山村 博

神奈川県横浜市港北区菊名二丁目18-30-101

(72) 発明者 岩田 豊

神奈川県中郡大磯町西小磯272

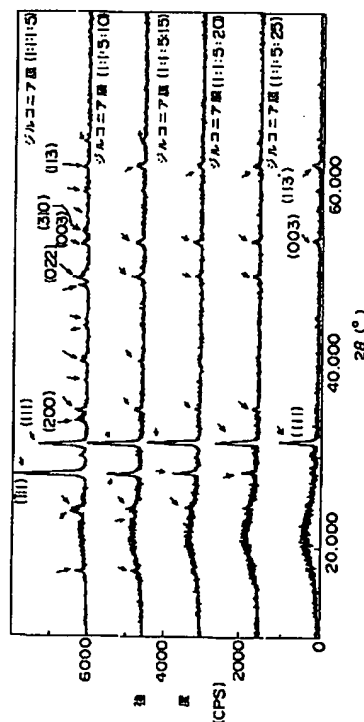
(74) 代理人 弁理士 伊東 忠彦

(54) 【発明の名称】 ジルコニア膜及びその製造方法

(57) 【要約】

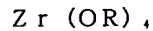
【課題】 ジルコニア膜中の析出する結晶に配向性を付与し、更に係るジルコニア膜に1乃至5モル%及び6乃至10モル%のY、O₂を分散させる。

【解決手段】 ジルコニウムプロポキシサイドとアセチルアセトンと水とn-プロパノールからなり、ジルコニウムプロポキシサイド：n-プロパノールのモル比が1：10乃至1：50である組成液を用いてゾーゲル法によりジルコニア膜を製造する。また、該組成液に酢酸イットリウムを適量添加し、同様にゾーゲル法により1乃至5モル%及び6乃至10モル%のY、O₂を含有するジルコニア膜を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被覆体表面に析出した結晶が配向性を有

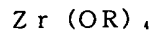


【式中、Rは炭素数1乃至10のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す】で表されるジルコニウムア



【式中、Rは〔I〕と同一であり、炭素数1乃至10のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す】で表されるアルコール又は2価のアルコールと、水と、ジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤と、酸触媒又は塩基触媒とを含み、ジルコニウムアルコキサイド〔I〕：アルコール〔II〕のモル比が1：10乃至1：50である組成物をゾル化させ、原料ゾルを形成し、
該ゾルを供給して被覆体にコートした後、焼成して成膜し、
被覆体表面に析出する結晶に配向性を付与することを特徴とするジルコニア膜の製造方法。

【請求項3】 前記組成物中のジルコニウムアルコキサ



【式中、Rは炭素数1乃至10のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す】で表されるジルコニウムア



【式中、Rは炭素数1乃至10のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す】で表されるアルコール又は2価のアルコールと、

水と、

ジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤と、

酸触媒又は塩基触媒とを含み、

ジルコニウムアルコキサイド〔I〕：アルコール〔II〕のモル比が1：15乃至1：50であることを特徴とする組成物。

【請求項7】 ジルコニウムアルコキサイド〔I〕及びアルコール〔II〕のRは炭素数が3の直鎖アルキルであることを特徴とする請求項6記載の組成物。

【請求項8】 前記組成物中のジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤がアセチルアセトンであることを特徴とする請求項6及び請求項7記載の組成物。

【請求項9】 ZrO_2 に対し1乃至5モル%の Y_2O_3 を含有し、被覆体表面に析出した結晶が配向性を有していることを特徴とするジルコニア膜。

【請求項10】 ZrO_2 に対し6乃至10モル%の Y_2O_3 を含有し、被覆体表面に析出した結晶が配向性を有していることを特徴とするジルコニア膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被覆体表面に析出する結晶が配向性を有するジルコニア膜、その原料組成

していることを特徴とするジルコニア膜。

【請求項2】 式

〔I〕

ルコキサイドと、式

〔II〕

イド〔I〕及びアルコール〔II〕のRは炭素数が3の直鎖アルキルであることを特徴とする請求項2記載のジルコニア膜の製造方法。

【請求項4】 前記組成物中のジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤がアセチルアセトンであることを特徴とする請求項2及び請求項3記載のジルコニア膜の製造方法。

【請求項5】 前記のゾルを供給して被覆体にコートする方法はスピンコート法によることを特徴とする請求項2及び請求項3記載及び請求項4記載のジルコニア膜の製造方法。

【請求項6】 式

〔I〕

ルコキサイドと、
式

〔II〕

液、及び製造方法に関する。さらに、本発明は該ジルコニア膜に Y_2O_3 を固溶させた Y_2O_3 を含有するジルコニア膜に関する。

【0002】

【従来の技術】ジルコニアは高融点で耐食性が高いことから、耐火材料、耐食材料に用いられる材料である。このジルコニアを膜状にしたジルコニア膜はその特性がそのまま生かされ、浸食防止、耐磨耗性向上、パッシベーションの強度の増大、又はアルカリの拡散防止等を目的として、ガラス、金属、半導体等の表面に形成されて用いられており、高い有用性を有す保護膜として知られている。

【0003】その形成方法としては、金属酸化物の薄膜形成方法として何れも従来から良く知られているプラズマスプレー法や真空蒸着法が一般に用いられる。しかし、プラズマスプレー法では均一性等の点で良い膜質のジルコニア膜を得るのが難しく、ジルコニア及びジルコニア膜が本来有しているはずの上記特性を十分に発揮するのは難しい。また、被膜体に専用の特別な前処理が必要であり、被膜体の形状が限定されてしまうなど製造上の課題も有している。

【0004】そして、真空蒸着法では、真空容器内での成膜が必須であり、装置によって被膜体の形状、大きさが制限されるという課題をやはり有している。また、3モル%程度の Y_2O_3 を添加したジルコニアセラミックスはジルコニアのみからなるものに比べ、更にその特性が向上しており、高強度で高靱性でしかも耐熱性、耐食

性、耐磨耗性に優れており、粉砕用ボール等の機械部品として用いられている。

【0005】しかし、3モル%程度のY、O₂を添加したジルコニアセラミックスの膜については、上記したように、その母体となるジルコニアのみからなる膜の成膜が、その方法上に解決の困難な課題を有していることから製造された例は無い。さらに、最近、固体電解質型燃料電池の電解質として約8モル%のY、O₂を添加したジルコニアセラミックスの利用が期待されている。固体電解質型燃料電池の電解質として高い特性を示すために酸素イオン伝導度を高める必要があるが、そのためには膜の厚さを可能な限り薄くすることが望ましい。

【0006】そのため、現在は所謂テープ成形法が該ジルコニアセラミックスの成形において主に用いられているが、膜厚を薄くするのに一定の限度があり、その結果形成された該ジルコニアセラミックス膜は成形方法に起因し、湾曲してしまうという問題を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ジルコニア等酸化物固体を作製する方法、特に金属酸化物の膜を形成する方法は上記の方法以外に、金属の有機又は無機化合物を溶液とし、溶液中で化合物の加水分解・重縮合反応を進行させてゾルを形成し、そして更にゲルに固化し、ゲルの加熱によって酸化物固体を作製するゾルーゲル法がある。

【0008】酸化物固体としてはガラス（非晶質セラミックス）及び非晶質を経て作られる結晶性材料（所謂セラミックス）がある。そして、その生成後の形状は薄膜、繊維等が可能であり、薄膜の場合ガラス、金属、半導体等の表面に形成されて保護膜として用いることも可能である。ゾルーゲル法を用いたセラミックス膜については、B. D. Fabs他がJ. Non-Cryst. Solids, 82, p349 (1986)においてSiO₂とTiO₂について報告し、作花他が日本金属学会会報、28, p176(1989)においてジルコン・チタン酸鉛（PZT）について報告するなど、多数の研究報告がなされている。

【0009】ジルコニア膜については、最近Quinson 他によって、J. Mat. Sci., 31, p5179(1996)上で報告がなされている。この報告は被覆体としてステンレス製のスチールを用い、ディップコーティング法によりスチール上にジルコニア膜を成膜し、成膜した膜について応力に

Zr (OR),

【式中、Rは炭素数1乃至10のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す】で表されるジルコニウムア

ROH

【式中、Rは〔I〕と同一であり、炭素数1乃至10のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表す】で表されるアルコール又は2価のアルコールと、水と、ジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤と、酸触媒又は塩基触媒とを含み、ジルコニウムアルコキサイド〔I〕：アルコール〔I I〕のモル比が

よる変形、被覆された内部ステンレススチールの腐食に対する防止性能を検討している。これらの特性についてはある程度の効果は有していることが開示されているが、同時に、膜質の不均一性や、不透明であること等も明らかにされている。

【0010】通常のゾルーゲル法によるジルコニアセラミックス膜の内部に析出した結晶は微粒子で、しかも、配向性を有さずランダムな状態で存在している。よって、そのような結晶の状態・微構造に由来して、屈折率の不均一な分布がみられる。従って、膜中の微粒子による散乱及び各結晶粒子の界面等で光の屈折が生じ、結果として膜中に散乱が生じ、膜としては曇ったものとなってしまう。

【0011】このような曇った膜でガラス等の透明な部材や、金属等の表面を被覆した場合、ガラスではその特性である透明性が低下してしまうことになり、金属でもその表面の視覚的な特性が低下してしまう欠点を有する。従って、ガラス等の表面に被覆してその保護をする保護膜は透明であることが望まれるが、Quinson 他の報告例で見られたように、透明なジルコニア膜をゾルーゲル法で実現するのは難しいとされている。

【0012】そこで本発明の目的は、上記課題を解決した新規なジルコニア膜、及びその原料組成の提供も含む製造方法を提供することである。また、本発明の別な目的は、内部に析出する結晶が配向性を有し、従来の配向性を有しないジルコニアセラミックス膜に比べて膜の均一性が向上し、その結果、膜の耐磨耗性や耐浸食性等と密接に関わる膜の強度、及び膜の光透過率を向上させ透明とした新規なジルコニア膜を提供することを目的とする。

【0013】更に別な目的は、内部に析出する結晶が配向性を有し、Y、O₂等の添加成分を分散させて含有するジルコニアセラミックス膜を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、ジルコニア膜において、被覆体表面に析出した結晶が配向性を有していることを特徴とする。請求項2記載の発明は、ジルコニア膜の製造方法において、式

〔I〕

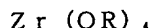
ルコキサイドと、式

〔I I〕

1：10乃至1：50である組成物をゾル化させ、原料ゾルを形成し、該ゾルを供給して被覆体にコートした後、焼成して成膜し、被覆体表面に析出する結晶に配向性を付与することを特徴とする。

【0015】請求項3記載の発明は、請求項2記載のジルコニア膜の製造方法において、前記組成物中のジルコ

ニウムアルコキサイド〔I〕及びアルコール〔I I〕のRは炭素数が3の直鎖アルキルであることを特徴とする。請求項4記載の発明は、請求項2及び請求項3記載のジルコニア膜の製造方法において、前記組成物中のジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤がアセチルアセトンであることを特徴とす



〔式中、Rは炭素数1乃至10のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す〕で表されるジルコニウムア



〔式中、Rは炭素数1乃至10のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す〕で表されるアルコール又は2価のアルコールと、水と、ジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤と、酸触媒又は塩基触媒とを含み、ジルコニウムアルコキサイド〔I〕：アルコール〔I I〕のモル比が1：15乃至1：50であることを特徴とする。

【0017】請求項7記載の発明は、請求項6記載の組成物において、ジルコニウムアルコキサイド〔I〕及びアルコール〔I I〕のRは炭素数が3の直鎖アルキルであることを特徴とする。請求項8記載の発明は、請求項6及び請求項7記載の組成物において、前記組成物中のジルコニウムイオンとキレート錯体を形成することが可能なキレート剤がアセチルアセトンであることを特徴とする。

【0018】請求項9記載の発明は、ジルコニア膜において、 ZrO_2 に対し1乃至5モル%の Y_2O_3 を含有し、被覆体表面に析出した結晶が配向性を有していることを特徴とする。請求項10記載の発明は、ジルコニア膜において、 ZrO_2 に対し6乃至10モル%の Y_2O_3 を含有し、被覆体表面に析出した結晶が配向性を有していることを特徴とする。

【0019】請求項1記載の発明によれば、膜を形成する ZrO_2 は配向性を有して単結晶性を示す。通常、浸食、磨耗は粒子境界から進行することが知られている。よって、ガラスや金属や半導体を保護して高い耐磨耗性、耐浸食性を示すジルコニア保護膜を提供できる。また、単結晶性を有することから、多結晶性のセラミックス膜にみられた内部の不均一構造に由来する屈折率の異なる部位のランダムな分布から生じる膜の透過率の低下、つまり膜の曇りの無いジルコニア膜を提供できる。

【0020】請求項2及び請求項3及び請求項4記載の発明によれば、出発物であるジルコニウムアルコキサイドの加水分解・重縮合反応を、例えば $\text{Zr}(\text{O}-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$ を用いた場合には溶媒として n -プロピルアルコールを用いるように、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ のジルコニア金属元素に結合するアルコキシ基(OR)に対応するアルコール(ROH)を溶媒として用い、かつアセチルアセトン等のジルコニウムイオンのキレート錯体形成用のキレート剤を添加し、更にジルコニウムアルコキサ

る。

【0016】請求項5記載の発明は、請求項2及び請求項3記載及び請求項4記載のジルコニア膜の製造方法において、前記のゾルを供給して被覆体にコートする方法はスピンコート法によることを特徴とする。請求項6記載の発明は、組成物において、式



ルコキサイドと、式



ドとアルコールのモル比率を調整することにより制御している。

【0021】よって、ジルコニウムアルコキサイドのゾル化の際、加水分解・重縮合反応を穏やかに進行させることが可能となり、含有する重縮合した金属アルコキサイドが高い規則性を有するゾルの形成が可能となる。従って、そのようなゾルを用いてジルコニア膜を成膜することが可能であり、被覆体表面に析出する結晶に規則性を付与することが可能であり、被覆体表面の結晶が配向性を有するジルコニア膜を簡便に再現性良く提供することが可能である。

【0022】請求項5記載の発明によれば、高い規則性を有するゾルを塗布工程において、該ゾルは、被覆体である基板の回転に由来する遠心方向の力によって引き延ばされたようになる。その結果、ある規則性が基板の回転に起因してゾル中に形成される。そしてその後の工程である乾燥・焼成工程後もその規則性がある程度緩和されずに残り、結果として、成膜されたジルコニア膜中に規則性が付与され、その規則性が膜中に析出した結晶の配向性として発現される。

【0023】従って、ジルコニア膜中の析出した結晶に配向性を付与することが可能となり、内部の結晶が配向性を有するジルコニア膜を簡便に再現性良く提供することが可能である。請求項6及び請求項7記載及び請求項8記載の発明によれば、例えば $\text{Zr}(\text{O}-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 H_2O を用いた場合には溶媒としてプロピルアルコールを用いるように、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ のジルコニア金属元素に結合するアルコキシ基(OR)に対応するアルコール(ROH)を溶媒として用いること、そしてアセチルアセトン等のジルコニウムイオンのキレート錯体形成用のキレート剤を添加し、更にジルコニウムアルコキサイドとアルコールのモル比率を調整することによって、ジルコニア膜を形成するジルコニウムアルコキサイドの加水分解・重縮合反応が穏やかに進行する組成物の提供が可能となる。

【0024】そして、加水分解・重縮合反応が穏やかな進行により、含有する重縮合したジルコニウムアルコキサイドが高い規則性を有するゾルを形成し、高い規則性のゾルが内部の結晶に規則性を有するジルコニア膜を形成することから、内部の結晶が配向性を有するジルコニ

ア膜を簡便に再現性良く提供することが可能な原料である組成液を提供できる。

【0025】請求項9記載の発明によれば、被覆体表面の析出した結晶が配向性を有するジルコニア膜に1乃至5モル%のY、O₂を固溶させて含有するジルコニア膜の提供が可能である。よって、被覆体表面の析出した結晶が配向性を有することより膜質が均一で強度の高いジルコニア膜を更に、高強度にすることが可能となる。従って、より高強度で高靱性でしかもより耐熱性、耐食性、耐磨耗性に優れた透明なジルコニア膜の提供が可能となる。

【0026】請求項10記載の発明によれば、被覆体表面の析出した結晶が配向性を有するジルコニア膜に6乃至10モル%のY、O₂を分散させて含有するジルコニア膜の提供が可能である。この膜はゾルーゲル法を用いて成膜することが可能であり、その膜厚は数十オングストロームから数ミクロンまで自由に選択できる。従って、非常に薄い上記組成のジルコニアセラミックスの提供が可能であり、非常に薄く成膜後に湾曲することのない固体電解質型燃料電池の電解質を提供できる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明に係るジルコニア膜は内部に析出した結晶が配向性を有しており、構造的に高い均一性を有した単結晶性を有している。よって、ランダムな状態の結晶に由来する膜の散乱がなく、従来ジルコニア膜に見られた膜の曇りは無い。また、膜としての高い均一性は膜の強度の向上にも寄与し、高い耐磨耗性や耐食性を有する。

【0028】係る膜中結晶の配向性は以下で説明するジルコニア膜の製造方法とその原料組成物に由来する。製造方法は従来ゾルーゲル法に分類されうる方法を用いているが、その原料組成物に、そして、それを用いた製造方法にも特徴がある。原料組成物は、ジルコニア膜を形成するジルコニウムアルコキサイドの他に、著しい反応の進行をジルコニウムアルコキサイドに配位等の相互作用をして抑制し、その速度を適度なものとするアセチルアセトン等のキレート剤と、ジルコニウムアルコキサイドの加水分解に用いられる水と、加水分解反応の触媒と、以上の物質を溶解することが可能な溶媒からなる。

【0029】ジルコニウムアルコキサイドとしては、上記したジルコニウムノルマルプロポキサイドの他に、ジルコニウムメトキサイド、ジルコニウムエトキサイド、ジルコニウムイソプロポキサイド、ジルコニウムノルマルブトキサイド、ジルコニウムセカンダリーブトキサイド、ジルコニウムターシャリーブトキサイド、ジルコニウムイソブトキサイド、及びジルコニウムオクチレンジリコレート等が入手しやすく使用しやすいことから使用可能である。

【0030】キレート剤としてはアセチルアセトンの他、アセチルアセトン誘導体で一位及び／又は二位及び

／又は三位の炭素に一以上のメチル基等のアルキル基やフェニル基等のアリール基を有したもの、ホルムアミド、アセト酢酸メチル等のアセト酢酸エステルが溶媒への溶解度も十分であり、入手もしやすく使用可能である。触媒としては、酸又は塩基性のものが使用可能であり、酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等の使用が可能であり、塩基性触媒としては焼成後のジルコニア膜に残留しないものなら如何なるものでもよく、アンモニア等が使用可能である。

【0031】アルコールについては、製造に用いるジルコニウムアルコキサイドが自身の有するアルコキサイド構造に対応するアルコールの溶液として市販されており、当然に、該溶媒に良く溶けること、及び、以下実施例等でも説明するとおり、ジルコニウムアルコキサイドの加水分解反応の制御が比較的容易に再現性良く行えることから、例えばZr(O-n-C₁H₂),を用いた場合には溶媒としてプロピルアルコールを用いるように、Zr(OR)₄のジルコニア金属元素に結合するアルコキシ基(OR)に対応するアルコール(ROH)を溶媒として用いることが望ましい。

【0032】しかし、該溶媒のみに限られるわけではなく、例えばZr(O-n-C₁H₂),を用いた場合には溶媒としてエタノールを使用するように、用いるジルコニウムアルコキサイドを良く溶かし、また、焼成・成膜後のジルコニア膜に残留しない、かつ適当な範囲の添加量でジルコニア膜中の結晶に配向性を付与しうるものであれば如何なるものでもよい。

【0033】そして、溶媒の添加量であるが、本発明に至る検討過程において、ジルコニウムアルコキサイド1モルに対し10モル以上添加する場合に、成膜されるジルコニア膜に配向性が出現しはじめ、25モル程度添加するとその配向性は非常に高くなることが分かっている。よって、アルコールの添加量はジルコニウムアルコキサイド：アルコールのモル比が1：10となる量より多くすることが望ましい。

【0034】また、ジルコニウムアルコキサイド：アルコールのモル比が1：14の組成を有する組成液を石英基板上に供給してスピコート法により塗布し、その後焼成してジルコニア膜を成膜した場合、その膜厚は0.5μm程度になる。よって、必要以上に溶媒を添加することは、一回に成膜できる膜の膜厚を薄くしてしまい、保護膜としての性能を落とす結果となり、望みの膜厚を得るのに数回の塗布作業を必要とする結果となる。

【0035】よって、成膜される膜の膜厚が薄くなり過ぎない溶媒の添加量を選択する必要がある、アルコールの添加量はジルコニウムアルコキサイド：アルコールのモル比が1：50となる量より少なくすることが望ましい。以上より、ジルコニウムアルコキサイド：アルコールのモル比は1：10乃至1：50とするのが望ましい。

【0036】次に、本発明に係るジルコニア膜の製造方法について説明する。上記組成の組成液を混合し、室温で攪拌する。そして、ジルコニウムアルコキサイドの加水分解が進行し、ゾルの形成が十分になされた後、石英基板等の被膜体にスピコートされる。次に、 100°C から 450°C で5分間程度乾燥され、不要の有機物や水が膜中から除去される。必要な場合は、以上の塗布と乾燥が数回、所望の膜厚を被膜が形成するまで繰り返される。

【0037】次に電気炉で 600 乃至 1000°C で2時間程度焼成され。この段階の後でも、必要な場合、塗布・乾燥・焼成が所望の膜厚を被膜が形成するまで数回繰り返される事も可能である。そして、焼成後、本発明のジルコニア膜が成膜される。ここで、本製造方法のジルコニア膜の均一性を高めている結晶の配向性が付与される機構については以下の機構が推定されている。

【0038】本発明の製造方法に用いられる組成液はアセチルアセトン等のキレート剤と、ジルコニウムアルコキサイドに対しモル比で 10 乃至 50 倍のジルコニウムアルコキサイドのアルコキサイド部位に対応するアルコールを含有している。アセチルアセトン等のキレート剤は配位するジルコニウムアルコキサイドの安定性を高める効果があることが一般に言われており、結果的にジルコニウムアルコキサイドの反応性は弱められており、また、上記したが更に以下の実施例中で改めて示されるように、ジルコニウムアルコキサイドを良く溶かす溶媒である該アルコキサイド部位に対応する構造のアルコールの量を増加させた場合に、効率よくジルコニア膜中に配向性が付与されることから、ジルコニウムアルコキサイドの加水分解・重縮合反応を穏やかに進行させることが30 理解される。

【0039】つまり、アセチルアセトン等のキレート剤の立体的な効果や、非常に溶解性の良い該溶媒で反応すべきジルコニウムアルコキサイドが希釈されていることの効果により、反応は遅くなり、その立体的な反応選択性が非常に高くなっていると推定される。よって、ジルコニウムアルコキサイド中の反応性の比較的高いある特定の部位でのみ加水分解・重縮合反応は進行し、結果的に、例えば棒状等、一つ一つの重縮合体がある特定の方向性を有した構造を持って含有されているゾルが形成されしていると推定される。

【0040】このゾルは塗布工程のスピコートにより基板に塗布される際、その基板の回転に由来する遠心方向の力によって引き延ばされたようになる。その結果、ある規則性が基板の回転に起因してゾル中に形成され、乾燥・焼成後もそれがある程度緩和されずに残り、結果として、成膜されたジルコニア膜中に規則性が付与され、その規則性が膜中に析出した結晶の配向性として発現するものと理解される。

【0041】従って、本発明のジルコニア膜中の析出した結晶に配向性を付与している原因は、その原料である組成液の組成と製造方法、特にゾルを基板に塗布する方法にあると理解される。ここで、本発明の組成液から形成されるゾルを基板等の被覆体に塗布する場合の方法についてであるが、スピコート法のみに限定される訳ではない。つまり、基板上のゾルにある好みの規則性を付与すれば本発明のジルコニア膜は製造可能であり、例えばディップによる塗布の後、ゾルの満たされた槽よりゾルの塗布された基板の引き上げ時に、その引き上げ速度を調整することにより、基板上のゾル層に所望の規則性を付与することが可能である。

【0042】また、塗布後規則性の無いゾルに対し、回転や引っ張りやズレを生じさせるような何らかの力を適用して、規則性を付与することも可能である。次に、本発明のジルコニア膜の持つ、被覆体表面に析出した結晶が配向性を有し、その結果膜が高い均一性を有するという特性を利用した発明の実施の形態について以下で説明する。

【0043】本発明は結晶の配向性に由来する高い透明性を有するが、そのためガラス基板等の保護膜に応用することが可能であることは既に記載したが、その際、従来知られている強度の向上方法を適用して、さらに強い強度のジルコニア保護膜を提供することが可能である。 3 モル%程度の Y_2O_3 を添加したジルコニアセラミックスはジルコニアのみからなるものに比べ、更にその特性が向上しており、高強度で高靱性でしかも耐熱性、耐食性、耐磨耗性に優れていること、及びその膜については、上記した従来ジルコニア膜に係る成膜方法の課題の解決の困難さから製造された例は無いことは既に記載した。

【0044】本発明のジルコニア膜の原料である組成液に酢酸イットリウム ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) を適量添加することにより、 3 モル%程度の Y_2O_3 を添加したジルコニアセラミックスであって、非常に強度の高い透明なジルコニア膜が形成可能である。ここで、膜強度の上昇効果は 1 モル%の Y_2O_3 を添加した場合に現れ、 5 モル%より多く添加すると添加量が多くなりすぎるため効果が消失する。よって、ジルコニア膜中の Y_2O_3 の含有量は ZrO_2 に対し 1 乃至 5 モル%とするのが望ましい。

【0045】尚、 Y_2O_3 の原料としては上記の酢酸イットリウム以外に硝酸イットリウムやステアリン酸イットリウムや、イットリウムノルマルブトキシサイド等のイットリウムアルコキサイドの使用が可能である。また、組成液がジルコニウムアルコキサイドと該ジルコニウムアルコキサイドに対しモル比で 10 倍以下のジルコニウムアルコキサイドのアルコキサイド部位に対応するアルコールを含有している場合も、透明にはならないが膜形成は可能であり、これに Y_2O_3 を ZrO_2 に対し 1 乃至

至5モル%含有させる場合、全く含有させないものに比べ、膜の強度の向上が可能である。

【0046】次に本発明のジルコニウム膜に異種の金属酸化物を添加し、元来内部での結晶の配向性に起因して膜の均一性が高いことを利用して、均一性の高い異種金属酸化物含有ジルコニア膜の成膜をすることも可能である。その際、添加される異種の金属酸化物はジルコニア膜中の結晶の配向性に従い、配向性が付与されて膜中に分散され、異種金属酸化物含有ジルコニア膜に求められる特性を非常に高いものにすることが可能である。

【0047】例えば、固体電解質型燃料電池の電解質として約8モル%のY、O₃を添加したジルコニアセラミックスの利用が期待されていることは既に記載したが、上記の3モル%程度のY、O₃を添加したジルコニアセラミックスと同様に、本発明のジルコニア膜の原料である組成液に酢酸イットリウム(Y(CH₃COO)₃)を適量添加することにより、8モル%程度のY、O₃を含有したジルコニアセラミックス膜であって膜中の結晶が配向性を有するものを製造することが可能である。

【0048】この時、得られたジルコニアセラミックス膜は従来の8モル%程度のY、O₃を含有したジルコニアセラミックス膜に比べ高い酸素イオン伝導度を有し、固体電解質型燃料電池の電解質として非常に高い特性を示すことが可能である。ここで、固体電解質型燃料電池の電解質としての高い特性は6モル%のY、O₃を添加した場合に現れ、10モル%以上では効果は飽和してしまう。よって、ジルコニア膜中のY、O₃の含有量はZrO₂に対し6乃至10モル%とするのが望ましい。

【0049】尚、Y、O₃の原料としては上記の酢酸イットリウム以外に硝酸イットリウムやステアリン酸イットリウムや、イットリウムノルマルブトキシサイド等のイットリウムアルコキシサイドの使用がやはり上記の3モル%程度のY、O₃を添加したジルコニアセラミックスの場合と同様に可能である。

【0050】

【実施例】

(実施例1) 76.8wt%のジルコニウムプロポキシサイドを含むn-プロパノール溶液(Aldrich Chemical Company製)をn-プロパノール(和光純薬工業社製)に溶解し、更にアセチルアセトン(和光純薬工業社製)と硝酸を添加して、ジルコニウムプロポキシサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1：1：5：10である組成液を調製した。

【0051】同様に、ジルコニウムプロポキシサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1：1：5：15、及び1：1：5：20、及び1：1：5：25である組成液を調製した。更に比較例として同様に、ジルコニウムプロポキシサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1：1：5：5である組成液を調製した。

【0052】これらの組成液をマグネティックスターラーを利用して室温条件下、空気中の水分が組成液内に入り込まないように注意しながら数時間攪拌した。こうして得られた5種類のゾル溶液を、20mm×20mm(厚さ1mm)の石英基板にそれぞれ別個にスピンコートした。スピンコーターにはMIKASA製の1H-DXを用い、スピンコート条件は回転速度を800rpmとして、それぞれゾル溶液供給後30秒間回転させた。

【0053】各基板はゾル溶液塗布後、450°Cで5分間焼成され、乾燥を行った。そして、以上の塗布と乾燥の工程をそれぞれの基板について各回同一の組成のゾル液を用いて6回繰り返した。ジルコニウムプロポキシサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1：1：5：15の組成を有するゾル溶液を4回塗布し、乾燥後その膜厚をSEMを用いて測定すると約2μmの厚みがあった。

【0054】その後、それぞれの基板を1000°Cで2時間焼成しジルコニア膜を製造した。図1は上記の本実施例に係る組成液及びその比較例から成膜されたジルコニア膜のそれぞれのX線回折図を同一図中に比較して表した図である。比較例のn-プロパノールが少なく、ジルコニウムプロポキシサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1：1：5：5である組成比を有するゾル溶液から製造されたジルコニア膜(以下、ジルコニア膜(1：1：5：5)と称する。)は所謂粉末X線回折パターン(図1中、主な回折線は矢印で示す。)を示し、膜内部の結晶がランダムな多結晶性の構造を有することを示している。

【0055】それに対し、本実施例に係るジルコニウムプロポキシサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1：1：5：10である組成比を有するゾル溶液から製造されたジルコニア膜(以下、ジルコニア膜(1：1：5：10)と称する。)、該組成比が1：1：5：15であるゾル溶液から製造されたジルコニア膜(以下、ジルコニア膜(1：1：5：15)と称する。)、該組成比が1：1：5：20であるゾル溶液から製造されたジルコニア膜(以下、ジルコニア膜(1：1：5：20)と称する。)、該組成比が1：1：5：25であるゾル溶液から製造されたジルコニア膜(以下、ジルコニア膜(1：1：5：25)と称する。)では、ジルコニア結晶の(200)面や(310)面等に対応する回折線(図1中、(200)や(310)等で示す。)の消滅が見られた。

【0056】そして、n-プロパノールの比が大きくなるに従い(111)面や(022)面等に対応する回折線の強度の低下が見られ、ジルコニア膜(1：1：5：25)においては(111)面、(003)面及び(113)面に対応する回折線のみを残す回折パターンが得られた。この結果は、本実施例のジルコニア膜で、原料の組成液中のn-プロパノールの比が大きくなるに従い

膜中の結晶の配向性が高まり、特にジルコニア膜(1:1:5:25)内の結晶に高い配向性があり、膜の均一性も結果として非常に高いことを示している。

【0057】また、比較例であるジルコニア膜(1:1:5:5)は曇っており不透明であるが、本実施例のジルコニア膜で、原料の組成液中のn-プロパノールの比が大きくなるに従い膜の透明性が向上し、その透明性はジルコニア膜(1:1:5:25)で最も良い。これは、膜の内部の結晶の配向性に従っているものと理解される。

【0058】更に、光学顕微鏡による表面観察の結果、膜表面の状態にも差異があり、比較例であるジルコニア膜(1:1:5:5)は表面が微結晶状態を呈するが、本実施例のジルコニア膜で、原料の組成液中のn-プロパノールの比が大きくなるに従い膜表面では繊維状に粒界が存在した状態になり、更に、ジルコニア膜(1:1:5:25)では板状の結晶が散在していることが分かった。

【0059】そして、比較例であるジルコニア膜(1:1:5:5)と比較して、本実施例のジルコニア膜では膜強度が向上し、耐磨耗性の向上が見られ、その向上の程度は原料の組成液中のn-プロパノールの比が大きくなるに従い高くなることが分かった。さらに、その強度はジルコニア膜(1:1:5:25)で最も高いことが分かった。

【0060】尚、上記方法と同様の方法で調製されたジルコニウムプロポキサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1:1:5:14.3である組成液を用い、焼成温度が600°Cである以外は全く同一の条件でジルコニア膜を成膜したところ、焼成温度が1000°Cであるジルコニア膜(1:1:5:15)とほぼ同様の特性のジルコニア膜が得られた。

【0061】この時、焼成温度を800°Cとした場合も、焼成温度が1000°Cであるジルコニア膜(1:1:5:15)とほぼ同様の特性のジルコニア膜が得られた。

(実施例2) 76.8wt%のジルコニウムプロポキサイドを含むn-プロパノール溶液(Aldrich Chemical Company製)をn-プロパノール(和光純薬工業社製)に溶解し、更にアセチルアセトン(和光純薬工業社製)と硝酸を添加して、ジルコニウムプロポキサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1:1:5:10である組成液を調製し、更に成膜されるジルコニア膜中でY₂O₃がZrO₂に対して1mol%となるように量を選択して酢酸イットリウム(和光純薬工業社製)を添加し、溶解させた。

【0062】同様に、ジルコニウムプロポキサイド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比が1:1:5:15であり、更に成膜されるジルコニア膜中でY₂O₃がZrO₂に対して3mol%及び8mol%

となるように量の選択をされた酢酸イットリウム(和光純薬工業社製)を添加し、溶解した混合溶液を2種調製した。

【0063】これらの組成液をマグネティックスターラーを利用して室温条件下、空気中の水分が組成液内に入り込まないように注意しながら数時間攪拌した。こうして得られた3種類のゾル溶液を、20mm×20mm(厚さ1mm)の石英基板にそれぞれ別個にスピンコートした。スピンコーターにはMIKASA製の1H-DXを用い、スピンコート条件は回転速度を800rpmとして、それぞれゾル溶液供給後30秒間回転させた。

【0064】各基板はゾル溶液塗布後、450°Cで5分間焼成され、乾燥を行った。そして、以上の塗布と乾燥の工程をそれぞれの基板について各回同一の組成のゾル液を用いて10回繰り返した。何れの組成液を使用した場合も、4回塗布し、乾燥後その膜厚をSEMを用いて測定すると約2μmの厚みがあった。この結果より、一回の塗布及び焼成で0.5μm程度の薄さのジルコニア膜が形成可能であることが分かる。

【0065】その後、それぞれの基板を1000°Cで2時間焼成しY₂O₃を含有するジルコニア膜を製造した。以下、ジルコニア膜中に含有されるY₂O₃がZrO₂に対して1mol%のジルコニア膜を1Y-ジルコニア膜と、ジルコニア膜中に含有されるY₂O₃がZrO₂に対して3mol%のジルコニア膜を3Y-ジルコニア膜と、ジルコニア膜中に含有されるY₂O₃がZrO₂に対して8mol%のジルコニア膜を8Y-ジルコニア膜と称する。

【0066】図2は上記の本実施例に係る組成液から成膜されたジルコニア膜及び実施例1におけるジルコニア膜(1:1:5:15)のそれぞれのX線回折図を同一図中に比較して表した図である。実施例1におけるジルコニア膜(1:1:5:15)は既に記載したように、実施例1における比較例であるジルコニア膜(1:1:5:5)に比べ高い内部の結晶は高い配向性を有しているが、本実施例に係るジルコニア膜は何れもジルコニア膜(1:1:5:15)と同等の配向特性を有することを示している。

【0067】この結果は、本実施例のジルコニア膜では何れの場合も、ジルコニア膜(1:1:5:15)で見出された膜内の結晶の高い配向性を有したまま、Y₂O₃がジルコニア膜中に分散されていることを示している。よって、内部に析出した結晶が配向性を有しており、更にY₂O₃を分散して含有するジルコニア膜が得られた。

【0068】この時、1Y-ジルコニア膜と3Y-ジルコニア膜においては、実施例1に於けるジルコニア膜(1:1:5:15)に比べ高い強度を有していた。そして、更に、3Y-ジルコニア膜は1Y-ジルコニア膜より高い強度を有していた。また、上記の3Y-ジルコ

ニア膜製造用組成液を用いて、焼成温度が 600°C である以外は全く同一の条件でジルコニア膜を成膜したところ、焼成温度が 1000°C である3Y-ジルコニア膜とほぼ同様の特性のジルコニア膜が得られた。

【0069】この時、焼成温度を 800°C とした場合も、焼成温度が 1000°C である3Y-ジルコニア膜とほぼ同様の特性のジルコニア膜が得られた。尚、同時に、ジルコニウムプロポキシド：アセチルアセトン：水：n-プロパノールのモル比を1：1：5：5とし、更に成膜されるジルコニア膜中で Y_2O_3 が1mol%及び3mol%となるように酢酸イットリウム（和光純薬工業社製）を調製し、これを用いて上記した方法と同一の方法（焼成温度は 1000°C である。）でジルコニア膜の製造をおこなった。

【0070】その結果、内部に析出する結晶に配向性は見られないが、ジルコニア膜は形成され、その強度は何れも実施例1の比較例であるジルコニア膜（1：1：5：5）に比べ高い強度を示した。そして、3Y-ZrO₂の膜が最も高い強度を有していた。

【0071】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、ガラスや金属や半導体を保護して高い耐磨耗性、耐浸食性を示すジルコニア保護膜を提供できる。また、膜の曇りの無いジルコニア膜を提供できる。請求項2及び請求項3及び請求項4記載の発明によれば、ジルコニウムアルコキシサイドのゾル化の際、加水分解・重縮合反応を穏やかに進行させることが可能となり、含有する重縮合した金属アルコキシサイドが高い規則性を有するゾルの形成が可能となる。

【0072】従って、被膜体表面の結晶が配向性を有す

るジルコニア膜を簡便に再現性良く提供することが可能である。請求項5記載の発明によれば、ジルコニア膜中の析出した結晶に配向性を付与することが可能となり、内部の結晶が配向性を有するジルコニア膜を簡便に再現性良く提供することが可能である。

【0073】請求項6及び請求項7記載及び請求項8記載の発明によれば、ジルコニア膜を形成するジルコニウムアルコキシサイドの加水分解・重縮合反応が穏やかに進行する組成物の提供が可能となる。そして、被膜体表面の結晶が配向性を有するジルコニア膜を簡便に再現性良く提供することが可能な原料である組成液を提供できる。

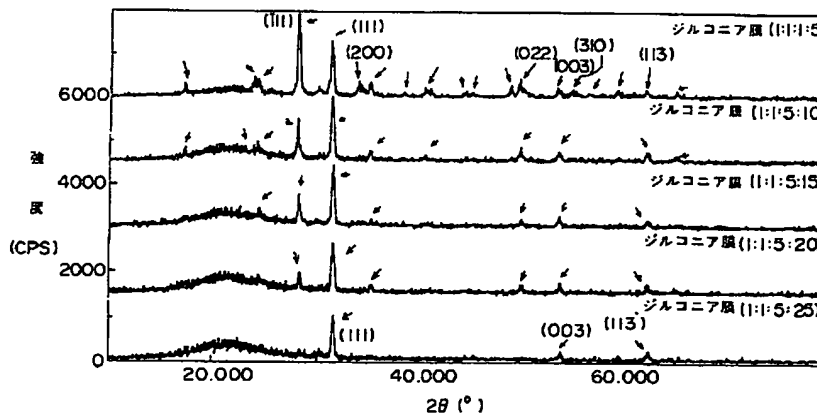
【0074】請求項9記載の発明によれば、被膜体表面の析出した結晶が配向性を有することより膜質が均一で強度の高いジルコニア膜を更に、高強度にすることが可能となる。従って、より高強度で高靱性でしかもより耐熱性、耐食性、耐磨耗性に優れた透明なジルコニア膜の提供が可能となる。請求項10記載の発明によれば、非常に薄い上記組成のジルコニアセラミックスの提供が可能であり、非常に薄く成膜後に湾曲することのない固体電解質型燃料電池の電解質を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例に係る組成液及びその比較例から成膜されたジルコニア膜のそれぞれのX線回折図を同一図中に比較して表した図である。

【図2】本実施例に係る組成液から成膜されたジルコニア膜及び実施例1におけるジルコニア膜（1：1：5：15）のそれぞれのX線回折図を同一図中に比較して表した図である。

【図1】



【図 2】

